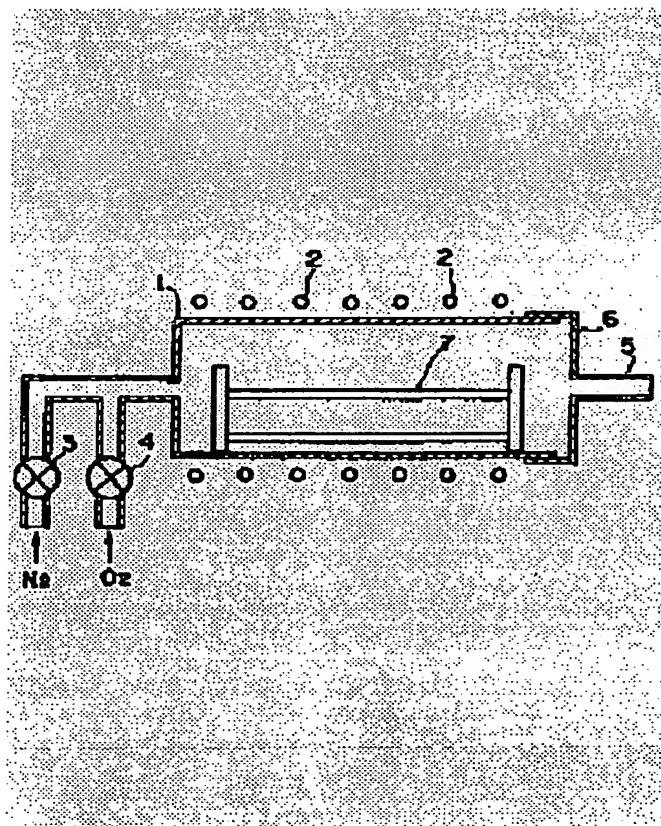


**METHOD OF CLEANING SEMICONDUCTOR MANUFACTURING MEMBER****Patent number:** JP11008216**Publication date:** 1999-01-12**Inventor:** TANIKE SEIJI; ARIGA SHOZO**Applicant:** TOSHIBA CERAMICS CO**Classification:****- International:** H01L21/205; H01L21/304; H01L21/68; H01L21/02; H01L21/67;  
(IPC1-7): H01L21/304; H01L21/205; H01L21/68**- european:****Application number:** JP19970175266 19970616**Priority number(s):** JP19970175266 19970616

Report a data error here

**Abstract of JP11008216**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the contamination of a semiconductor wafer by realizing high cleanliness of a member surface of a semiconductor manufacturing member. **SOLUTION:** A semiconductor manufacturing member 7, at least whose surface part is constituted of silicon carbide material or silicon nitride material, is subjected to heat treatment in a high-temperature oxygen atmosphere in a heat treatment furnace 1, and a silicon oxide film is formed in a surface of the semiconductor manufacturing member 7. The semiconductor manufacturing member 7, in which a silicon oxide film is formed in a surface thereof, is unloaded from the heat treatment furnace 1 and a silicon oxide film in a surface is melted and removed by hydrofluoric acid, for example. Therefore, each treatment takes an extremely short time, and a total required time can be shortened, when compared to the conventional dry cleaning in which hydrogen chloride gas, etc., is used. Furthermore, high cleanliness of a surface of a silicon carbide or silicon nitride member can be readily realized, without the possibility of corrosion of pipings and reverse contamination to the member.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-8216

(43)公開日 平成11年(1999)1月12日

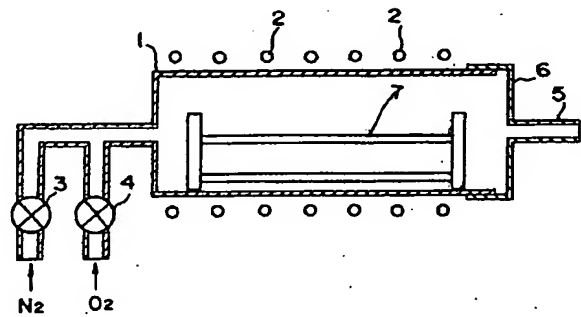
(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 L 21/304	3 4 1	H 0 1 L 21/304
21/205		21/205
21/68		21/68
		N

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平9-175266	(71)出願人	000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成9年(1997)6月16日	(72)発明者	谷池 誠司 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内
		(72)発明者	有賀 昌三 山形県西置賜郡小国町大字小国町378番地 東芝セラミックス株式会社小国製造所内
		(74)代理人	弁理士 木下 茂 (外1名)

(54)【発明の名称】 半導体製造用部材の洗浄方法

(57)【要約】  
【課題】 半導体製造用部材の部材表面を高洗浄度とし、半導体ウエハの汚染を防止すること。  
【解決手段】 少なくとも表面部が炭化珪素質材料もしくは窒化珪素質材料により構成された半導体製造用部材7は、熱処理炉1において高温酸素雰囲気中で熱処理され、該部材7の表面に酸化珪素膜が形成される。そして、表面に酸化珪素膜が形成された部材7は熱処理炉1から取り出され、表面の酸化珪素膜が、例えばフッ酸により溶解除去される。したがって、各処理に費やされる時間は、極めて短時間とすることができ、従来の塩化水素ガスなどを用いたドライ洗浄と比較し、トータル所要時間を短縮させることができる。また、例えば塩化水素ガスによる配管等の腐食、炭化珪素質もしくは窒化珪素質部材への逆汚染の恐れがなく、その表面を容易に高い洗浄度とすることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表面部が炭化珪素質材料もしくは窒化珪素質材料により構成された半導体製造用部材を高温酸素雰囲気中で熱処理し、該部材の表面に酸化珪素膜を形成したのち、前記酸化珪素膜を酸により溶解除去することを特徴とする半導体製造用部材の洗浄方法。

【請求項2】 前記酸化珪素膜を溶解除去するための酸として、フッ酸またはフッ酸と塩酸、フッ酸と硝酸、フッ酸と硫酸のいずれかの混酸を用いたことを特徴とする請求項1に記載の半導体製造用部材の洗浄方法。

【請求項3】 耐酸化性セラミックス材料により構成された基材の表面に気相成長法により炭化珪素膜もしくは窒化珪素膜を形成した半導体製造用部材を高温酸素雰囲気中で熱処理し、該部材の表面に酸化珪素膜を形成させることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体製造用部材の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の製造工程で用いる半導体製造用部材、例えば炭化珪素製の炉芯管、均熱管、搬送用トレイあるいはウエハポート等の洗浄方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体製造工程における半導体ウエハの酸化、拡散工程等では熱処理炉が用いられ、半導体ウエハに対して高温雰囲気による処理が施される。この場合、周知のとおり半導体ウエハはウエハポートに載置された形で、炉芯管内に収納され、炉芯管内に熱処理用のガス等を導入してウエハに対して酸化、あるいは拡散等の処理が施される。前記した熱処理炉として用いられる炉芯管またはウエハポート等の半導体製造用部材としては、従来石英製の部材が多用されていたが、石英は高温で変形しやすく、約1100℃を越えると序々に変形が始まる。このため半導体製造の高温プロセスにおける使用では寿命が短いという問題がある。このために、近來においては半導体ウエハなどの熱処理工程に使用される部材（炉芯管、均熱管、搬送用トレイ、ウエハポート、支持台等）には、特に耐熱性に優れている炭化珪素質部材および窒化珪素質部材が使用されている。

【0003】しかし、例えば炭化珪素質部材は比較的多孔質のため気孔が多く、炉芯管やウエハポートとして成形した後の強度が劣るため、金属珪素を含浸させるなどして補強がなされている。この金属珪素を含浸させる場合に使用される装置や雰囲気が重金属（Fe、Cu、Ni等）で汚染されているため、およびその後の熱処理工程で、この珪素中に不純物が雰囲気から拡散するため、含浸珪素中には重金属の不純物の存在が多くなる。半導体の熱酸化、拡散工程においては金属元素のウエハへの侵入、拡散が嫌われており、従来、例えば炭化珪素質よりなるこの種の半導体製造用部材においては、そ

の清浄化手段として基材表面に例えばCVD法により炭化珪素（SiC）膜もしくは窒化珪素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）膜を設ける等の方法が採用されている。しかしながら、近年のより高集積化が進む半導体製造分野においては、これによってもなお、特に表面の清浄度において決して十分なものとは言えず、半導体ウエハへの不純物汚染が問題となってきている。また、解決策として塩化水素ガスあるいは塩素ガスを用いたドライ洗浄等が行われてきている。

## 10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、CVD法により形成されたSiC膜あるいはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜は、高純度な原料ガスより製造されるため、純度が高いものと認識されている。しかしながら、このCVDを行う加熱炉内を構成する部材を、前記原料ガスの純度まで高めることは実質的に困難であり、例えば製造し得たとしても、その維持は極めて困難であり、この部材からの不純物混入がSiC膜、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜表面の清浄度を低下させているものと推定される。また前記した塩化水素ガスあるいは塩素ガスを用いたドライ洗浄とは、半導体製造用部材に対してドライ酸ガスをキャリアガスとして流しながら約1200℃以上の高温に加熱した後、数%の例えば塩化水素ガスを24時間以上にわたって流し、さらに塩化水素ガスを止めてから、1時間以上のガス置換を行うというプロセスが採られるため、その洗浄処理に長時間を要するという課題を有している。加えて塩化水素ガス導入時の配管等の腐食による清浄度の低下と、それに伴いSiC質、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>質への逆汚染が生ずるという技術的課題がある。また、この逆汚染に至らないまでも、このドライ洗浄においても上述のCVDの際と同様に、炉内での高温熱処理がなされるため、純化を意図したものでありながら、実際は逆に炉内構成部材からの汚染を受け、SiC膜、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の特に表面部の清浄度が悪化するものと推定される。

30

【0005】本発明は前記したような技術的課題を解決するためになされたものであり、半導体製造用部材の洗浄処理時間を短縮することができ、かつ洗浄により容易に半導体製造用部材の表面を高い清浄度とすることができ半導体製造用部材の洗浄方法を提供することを目的とするものである。

40

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためになされた本発明にかかる半導体製造用部材の洗浄方法は、少なくとも表面部が炭化珪素質材料もしくは窒化珪素質材料により構成された半導体製造用部材を高温酸素雰囲気中で熱処理し、該部材の表面に酸化珪素膜を形成したのち、前記酸化珪素膜を酸により溶解除去するようになされる。この場合、前記酸化珪素膜を溶解除去するための酸として、フッ酸またはフッ酸と塩酸、フッ酸と硝酸、フッ酸と硫酸のいずれかの混酸が用いられる。ま

50

たこの場合、耐酸化性セラミックス材料により構成された基材の表面に気相成長法により炭化珪素膜もしくは窒化珪素膜を形成してなる半導体製造用部材が用意され、これを高温酸素雰囲気中で熱処理し、該部材の表面に酸化珪素膜を形成したのち、前記酸化珪素膜を酸により溶解除去するように処理される場合もある。

【0007】ここで使用する少なくとも表面部が炭化珪素質材料もしくは窒化珪素質材料より構成される半導体製造用部材は、例えば炭化珪素に金属珪素を含浸した反応焼結炭化珪素、窒化珪素、アルミナ、窒化アルミニウム、石英ガラスなどの耐酸化性セラミックス材料の表面に、CVD法やPVD法などの気相成長法によりSiC膜あるいはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を形成したものであり、もしくは、SiCもしくはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>単体から成るものである。例えば、炭化珪素質部材の表面に酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)膜を形成するには、酸素雰囲気中で1100℃以上の加熱が必要であるが、特に処理時間の短縮化、効率を考慮すると1200℃に加熱し、1時間保持することが好ましい。処理時間を1時間としたのは、酸化珪素膜の形成は酸素の拡散律速であり、1時間以上保持しても、酸化珪素膜が保護膜となって酸化珪素膜の厚さはほとんど変わらないためである。

【0008】この時の炭化珪素質部材の表面に形成される酸化珪素膜の厚さは100nm程度となる。この酸化珪素膜の形成は例えば1150℃に加熱し、2時間保持することでも可能であるが、処理時間は長くなる。次に表面に酸化珪素膜を形成した部材をフッ酸溶液またはフッ酸と塩酸、フッ酸と硝酸、フッ酸と硫酸のいずれかの混酸に浸漬し、表面の酸化珪素膜を除去する。半導体製造用部材における不純物汚染が顕著な表面部厚さに応じ、以上の酸化珪素膜の形成と溶解除去が2回以上繰り返される。なお、この酸化珪素膜形成も上述のCVDやドライ洗浄と同様に、炉内での高温熱処理がなされるが、炉内構成部材からの汚染物は、酸化珪素膜に混入することとなり、この不純物も上述の酸により溶解除去されるため、結果として部材表面に残存するようなことはない。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる半導体製造用部材の洗浄方法について、図に示す実施の形態に基づいて説明する。図1はその洗浄工程を示したフローチャートである。半導体製造用部材として炭化珪素あるいは窒化珪素材料単体、もしくは耐酸化性セラミックス材料の表面に、CVD法やPVD法などの気相成長法によりSiC膜あるいはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を形成したものを用意する。この場合の熱処理炉は、例えば図2に示すような構成とされている。すなわち、1はその周側部に加熱用の発熱体2を配置した筒状の熱処理炉であり、その一方端より熱処理用のガスを導入するための弁3、4が配置されている。また炉1の他方端には、ガスの導出管5を具

備した蓋体6が嵌め込まれるように構成されている。

【0010】まず、炉1内には本発明の洗浄方法によって洗浄される半導体製造用部材7が収納される。(①炉入れ)

前記したような炉1に半導体製造用部材7を収納する場合の温度は図1の①として示すように900℃とされ、半導体製造用部材7を炉1に収納した後、弁3を解放して炉1内にN<sub>2</sub>ガスを導入する。この時のN<sub>2</sub>ガスの導入量は20l/minとされる。続いて弁4を解放して徐々にO<sub>2</sub>ガスを導入し、N<sub>2</sub>ガスの導入量は徐々に減少させる。このN<sub>2</sub>ガスからO<sub>2</sub>ガスへの切り替えは5分程度の時間をかけて実施される。

【0011】次に、O<sub>2</sub>ガスを20l/minの速度で導入している雰囲気中において、②に示すように熱処理工程に入る。この熱処理工程においては、図3の昇降温シーケンス図に示すように、前記した炉入れ温度の900℃から1200℃まで、10℃/minの速度で炉内温度を昇温させる。そして、この状態で1時間同一環境に保持される。

【0012】その後、炉内温度は1200℃から900℃まで、5℃/minの速度で降温される。炉内温度が900℃まで降温されると、図1の③で示すように炉出し工程に移る。この場合には炉内温度を900℃に保ったまま、前記弁3、4を切り換えて炉内の雰囲気はO<sub>2</sub>ガスからN<sub>2</sub>ガスに切り換える。この場合においても、20l/minの速度で導入しているO<sub>2</sub>ガスの導入量を徐々に絞りと、N<sub>2</sub>ガスの導入量を増大させる。このO<sub>2</sub>ガスからN<sub>2</sub>ガスへの切り替えは5分程度の時間をかけて実施される。なお、前記半導体製造用部材の炉入れあるいは炉出しするときの温度は700～950℃が好ましい。700℃未満では、洗浄時間を不要に長くすることとなり、また950℃を越えると、該部材の急速加熱あるいは急冷によってCVD法によって形成されたSiC膜あるいはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の剥離の問題が生ずる。

【0013】以上のような熱処理によって、部材7の表面のSiCまたはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は表面酸化され、SiO<sub>2</sub>に転化される。そして、部材7は炉1から取り出され、④に示すフッ酸(HF)洗浄の工程に移る。HF洗浄においては、部材7をフッ酸濃度が5%の溶液に10分間浸漬させる。これにより部材7の表面のSiO<sub>2</sub>はフッ酸によって溶解し除去される。続いて⑤に示す純水リンスの工程に移行し、部材7は純水によって洗浄される。この洗浄時間は10分程度とされる。

【0014】純水リンスの工程を経た部材7は、⑥に示す乾燥工程において自然乾燥される。この乾燥はクリーンブース内において実施される。以上の工程を経ることによって、部材7の表面のSiCまたはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の表面の汚染が除去される。なお前記した一連の洗浄処理のみ、すなわち1回の洗浄処理だけでは部材7の新たな表面にまだ不純物が存在する場合には、前記①から⑥の洗

浄工程をn回繰り返す。この繰り返しは2回程度で十分となるが、必要に応じて5回程度実施される。

【0015】

【実施例】炭化珪素に金属珪素を含浸した反応焼結SiC基材の表面にCVD法によりSiC膜を設けた直径150mm、厚さ3mmのテストピースを製作した。このテストピースを炉に挿入し、前記①乃至⑥の一連の洗浄処理を一回施した。(実施例1)

また比較のために同材質、同形状のテストピースを用い、炉内に塩化水素ガス0.5l/min、酸素ガス5l/minを導入させることで、同様の洗浄を行った。

(比較例1)

さらに比較のために同形状のテストピースを用い、CVD法でSiC膜を設けた後、何等処理を施さないものを用意した。(比較例2)

【0016】次いで、これらのテストピースの評価試験を行った。試験方法は各テストピースと、6インチのシリコンウエハを接触させ拡散炉内で酸素雰囲気中1200℃で、1時間処理を行った。この時のシリコンウエハの汚染度を調べるため、ウエハのバルク中不純物濃度を測定した。これはサンドイッチアニール法により、テストピースの不純物放出量をシリコンウエハに転写して測定したものであり、その結果を図4に示す。図4に実施例1として示されたように、本発明による洗浄結果によると、Fe、Cu、Niの単位体積当たりの原子数は、いずれも比較例1および比較例2に対して遥かに減少していることが理解できる。

【0017】次に、同形状のテストピースを用い、前述した①乃至⑥の洗浄工程をそれぞれ1、2、3、5回行ったものを製作した。これらのテストピースを6インチのシリコンウエハと接触させ、前記と同様に拡散炉内で酸素雰囲気中1200℃で、1時間の熱処理を行った。ウエハの汚染度を調べるため、ウエハの表面不純物濃度を測定した。これはサンドイッチアニール法により、テストピースの不純物放出量をシリコンウエハに転写して測定したものであり、結果を図5に示す。図5から理解されるように、前記①乃至⑥の洗浄工程を2回繰り返すことで、特にFeおよびNiの単位面積当たりの原子数は1回の洗浄工程の場合に比較して顕著に減少する。ま

た前記洗浄工程を5回繰り返すことで、Cuの原子数も相当減少されることが判明した。

【0018】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明にかかる半導体製造用部材の洗浄方法によると、少なくとも表面部が炭化珪素質材料もしくは窒化珪素質材料により構成された半導体製造用部材を高温酸素雰囲気中で熱処理し、該部材の表面に酸化珪素膜を形成したのち、前記酸化珪素膜を例えばフッ酸により溶解除去するものであり、各処理に費やされる時間は、極めて短時間とすることができ、従来の塩化水素ガスなどを用いたドライ洗浄と比較し、トータル所要時間を短縮させることができる。また、例えば塩化水素ガスによる配管等の腐食、炭化珪素質もしくは窒化珪素質部材への逆汚染の恐れがなく、その表面を容易に高い清浄度とすることができる。従って、半導体ウエハを不純物汚染から防止することができ、半導体製品の歩留り向上に貢献することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる洗浄方法の処理工程を示した工程図である。

【図2】本発明にかかる洗浄方法を実施する場合の熱処理の状況を示した模式図である。

【図3】図1に示す熱処理工程における昇降温シーケンス図である。

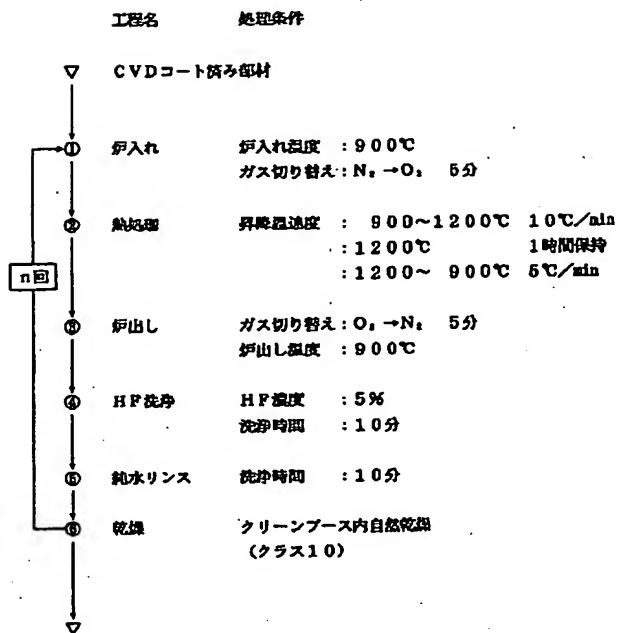
【図4】本発明にかかる洗浄方法と従来の洗浄方法とによる金属原子の不純物濃度の測定結果を示す比較図である。

【図5】本発明にかかる洗浄処理を複数回実施した場合の金属原子の不純物濃度の測定結果を示す比較図である。

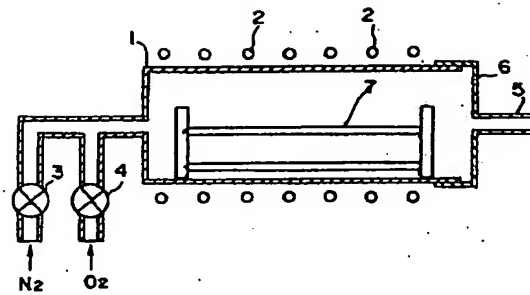
【符号の説明】

- 1 熱処理炉
- 2 発熱体
- 3 導入弁
- 4 導入弁
- 5 導出管
- 6 蓋体
- 7 半導体製造用部材

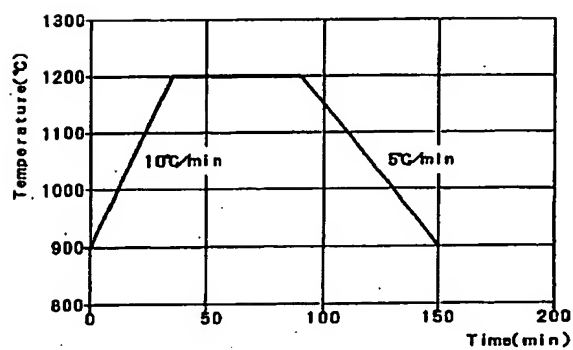
【図1】



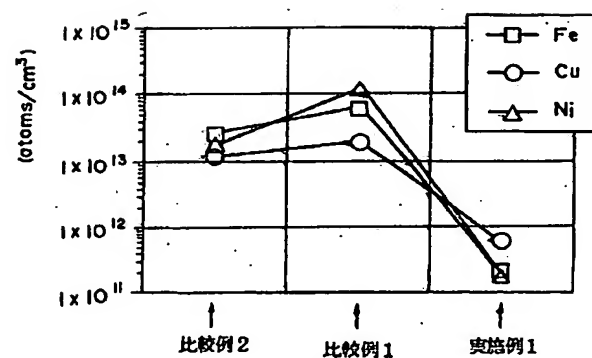
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

